

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-192546

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月2日

B 32 B 15/08
B 29 C 65/02

104

2121-4F
6122-4F

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑯ 発明の名称 2層被膜構造を有するラミネート鋼板及びその製造方法

⑰ 特 願 昭63-15837

⑱ 出 願 昭63(1988)1月28日

⑲ 発 明 者 谷 村 宏 治 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
 ⑲ 発 明 者 林 知 彦 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
 ⑲ 発 明 者 大 八 木 八 七 福岡県北九州市八幡東区枝光1-1-1 新日本製鐵株式
 ⑳ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

明 細 書

1. 発明の名称

2層被膜構造を有するラミネート鋼板及び
その製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも鋼板の片面に2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂を皮層とし、その下層に2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂の熱固定温度より融点が10～40℃低い無配向性のポリエステル樹脂被膜を有することを特徴とする2層被膜構造を有するラミネート鋼板。

(2) 両面にめっき被膜を有するSnめっき鋼板、Niめっき鋼板、あるいはこれらの表面に化成処理を施した鋼板、下層が金属Cr、上層がCr水酸化物の2層被膜構造を有するティンフリースチールのいずれかの片面に樹脂被膜を積層した特許請求の範囲第1項記載のラミネート鋼板。

(3) 下層の低融点樹脂の厚みが1～20μm、上層の2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂の厚みが8～45μm、樹脂の総厚みが10～60μm

である特許請求の範囲第1項、あるいは第2項記載のラミネート鋼板。

(4) 少なくとも鋼板の片面に2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂を皮層とし、この2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂の熱固定温度より融点が10～40℃低いポリエステル樹脂を下層として、2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂の熱固定温度以下から前記低融点ポリエステル樹脂の融点以上の温度で熱圧することを特徴とする2層被膜構造を有するラミネート鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は2層被膜構造を有するラミネート鋼板およびその製造方法に関し、特に容器用の2ピースの2面絞り缶(以下DRD缶とする)、絞り一しごき缶(以下D1缶とする)、あるいは開缶容易な天蓋(以下BOEとする)用として優れた性能を発揮するラミネート鋼板およびその製造方法に関するものである。

特開平1-192546(2)

(従来の技術)

従来の熱可塑性樹脂フィルムを鋼板にラミネートした複合鋼板は、電気部品、家具、内外装建材等種々の分野で広く使用されている。鋼板に樹脂フィルムをラミネートする方法としては、以下の二つの方法がよく知られている。一つは特開昭58-39448号公報に見られるように、鋼板表面に溶剤系の接着剤をロールコーター、スプレー等で塗布し、溶剤等の揮発性物質を蒸発させた後、ラミネートする方法である。他の一つは特公昭57-23584号公報、特開昭61-149340号公報に見られるように熱接着可能な熱可塑性樹脂を、その融点以上に加熱した鋼板上にロールによって熱圧着させる方法である。

(発明が解決しようとする課題点)

しかし上記二つの方法によるラミネート鋼板では深絞り加工、しごき加工後の加工密着性、加工耐食性が十分得られず、特に接着剤を塗布してフィルムをラミネートする方法では、接着剤塗布工程および溶剤等の揮発性物質を蒸発させるオーブ

ン設備等が必要となり作業性も著しく低下していた。また特開昭61-149340号公報によって得られるラミネート鋼板は5〜300 μ mという非常に薄い一層のフィルムを配向性部分と無配向性部分とに分けられるというもので、作業条件が複雑でしかも配向性部分と無配向性部分の厚みを厳密にコントロールすることが非常に困難である。またラミネートする鋼板のラミネート直前の温度を300で付近まで上げる必要があるため、ブリキのようにめっきしている金属の融点の低いものは、めっき金属がほとんど合金化してしまうために鋼板自身の耐食性、加工性を著しく低下させる。こうした理由からラミネートする鋼板が限定されてしまう、という課題点を有している。

(課題点を解決するための手段)

本発明はこのような背景から、融点の異なる樹脂フィルムを2層に積層することによって前記の課題点を解決することに特徴があり、上層フィルムの配向性を完全に失すことにより、簡単に深絞り加工性、しごき加工性に優れた容器用の樹脂フィ

ルムラミネート鋼板が得られることを見い出した。

すなわち本発明のラミネート鋼板は、少なくとも鋼板の片面に2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂を表層とし、その下層に2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂の熱固定温度より融点が10〜40で低い無配向性のポリエスチル樹脂被膜を有することを特徴とするラミネート鋼板である。また本発明のラミネート鋼板の製造方法は少なくとも鋼板の片面に2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂を表層とし、この2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂の熱固定温度より融点が10〜40で低いポリエスチル樹脂を下層として、2軸配向ポリエチレンテレフタレート樹脂の熱固定温度以下から前記低融点ポリエスチル樹脂の融点以上の温度で熱圧着することを特徴とするラミネート鋼板の製造方法である。

以下本発明をその作用とともに説明する。

一般にPET樹脂を含むポリエステル樹脂はその結晶の配向性の有無によって大きく異なった性質を示す。配向性を有するポリエステル樹脂は機

械的特性、耐熱性、バリアー性に優れている。一方配向性のないポリエステル樹脂は機械的特性、耐熱性、バリアー性は配向性のポリエステル樹脂に著しく劣るものの、非常にすぐれた接着性を有している。

本発明によるラミネート鋼板は、下層に用いた低融点ポリエスチル樹脂がその融点以上に加熱されることにより、無配向性となり、すぐれた接着性を示すとともに、上層の2軸配向ポリエチレンテレフタレート(以後PET-BOと称する)フィルムはその熱固定温度まで加熱されないことから100%配向性を残している。つまり鋼板との接着剤としての下層の低融点樹脂と水または各種イオンに対するバリアー性および加工密着性、加工耐食性といった機械的特性に非常に優れた上層のPET-BOフィルムを有することから、DRD缶、DI缶、BOEといった容器用材料として優れた性能を示す。

本発明に用いる上層のPET-BOフィルムは、2軸配向性を有する、融点265℃、熱固定温度

特開平1-192546 (3)

220～230℃のPET-BOフィルムである。また下層は接着剤としての機能を有し、上層のPET-BOフィルムの熱固定温度より融点が10～40℃で低い低融点樹脂である。この下層の接着樹脂に、上層フィルムの熱固定温度より10～40℃で融点の低い樹脂を用いていることが、本発明における重要な要件となっている。すなわち単にPET-BOフィルムをその融点以上に加熱した鋼板に、単独で熱圧着によるラミネートをしたのでは、加工密着性、加工耐食性に必要なその配向性を壊してしまう。また接着樹脂を用いる際も、下層の接着樹脂の融点が上層のPET-BOフィルムの熱固定温度よりも高いと、やはりPET-BOフィルムの一部またはすべての配向性を壊してしまうことになる。これでは良好な加工密着性、加工耐食性は得られない。

また、上層フィルムの熱固定温度より融点が10～40℃で低い低融点樹脂を接着剤として用いているのには、もう一つ大きな理由がある。現在2ピースのビール、炭酸飲料缶として広く使用さ

れているDI缶用の素材としては、Snめっきを施したブリキが最盛である。特にしごき加工を受ける缶外面は、純Snの持つ潤滑作用が重要で、今までの検討結果によると、純Snの量は少なくとも2g/m²は必要である。一方、ブリキ鋼板をSnの融点である232℃以上に加熱することによって生じるSn-Fe合金層は、逆にDI成形性を阻害することがわかっている。ゆえにSn系のめっき被膜を有する鋼板に熱圧着ラミネートを行って製造した複合鋼板を用いてDI缶に供する場合、Sn-Fe合金層の生成に配慮する必要がある。このような理由から、Snの融点より高い融点の樹脂を熱圧着することは好ましくない。それゆえ接着剤として用いる下層の低融点樹脂は、Sn-Fe合金層を生成しない、Snの融点である232℃以下の融点の樹脂である必要がある。上層のPET-BOフィルムの熱固定温度は220～230℃であるから、接着樹脂の融点は最低でもそれより10℃低くなければならない。これが低融点樹脂の融点の上限を定めた理由である。また容器用材料としての使用

を考えた場合、後工程で外面印刷を行うことになる。そうすると塗料の焼付け温度等の関係から、あまり融点の低いポリエステル樹脂を接着剤として用いると、印刷性に悪影響を及ぼす。さらに缶に充填する内容物によっては高温のレトルト処理を必要とするので、接着樹脂にもある程度の耐熱性が要求される。これらの理由から接着樹脂の融点の下限をPET-BOフィルムの熱固定温度より40℃で低いものと限定した。従ってこれらから下層の接着剤として用いられる低融点樹脂の融点を、上層のPET-BOフィルムの熱固定温度より10～40℃で低いものと限定した。

さらに、下層および上層の樹脂の厚みを、それぞれ1～20μm、8～45μm、そして総厚みを10～60μmに限定した理由について以下に述べる。

今まで述べてきたように、下層の低融点樹脂は上層のPET-BOフィルムを鋼板にラミネートするための接着剤として用いている。したがって下限の1μmというのは、上層のPET-BOフ

ィルムと鋼板を十分接着するのに必要な最低限の厚みである。また、上限の20μmというのはDI加工性、DRD加工性に悪影響を与えない限界の厚みである。

以上が下層樹脂の厚みを1～20μmに限定した理由であり、焼着との接着性、DI缶、DRD缶の加工成形性から2～5μmが好ましい。

次に、上層のPET-BOフィルムの厚みを8～45μmと限定した理由について述べる。前述したように、良好な加工密着性、加工耐食性はこのPET-BOフィルムの配向性に起因している。したがって厚みの下限を8μmとしたのは、下層の低融点接着樹脂と熱圧着した後も良好な加工密着性と加工耐食性を維持するのに必要な最低限の厚みである。上限値の45μmを超えると、下層の接着樹脂層との関係もあるが、加工成形性への効果は飽和してしまい、特として劣ってくる場合もある。また、コスト的にも不利である。

さらに、下層と上層の厚みの総計を10～60μmと限定した理由について述べる。下限値であ

特開平1-192546(4)

る10 μ m以下では、D1成形後のフィルムに多数の膜欠陥が発生し易く、耐食性に問題がある。また上限値である60 μ mを超えても耐食性に対してさほど有効ではなく、性的にも飽和してくる。

下層接着樹脂と上層PET-BOフィルムの厚みの設計は、当然のことながら加工密着性と加工耐食性のバランスを考えて設定する必要がある。このような理由から下層の厚みは2~6 μ m、上層の厚みは8~40 μ m、厚みの設計は10~80 μ mが好ましい。

次に本発明に用いられる薄地鋼板としては、下地処理されていない鋼板、Snめっき鋼板のブリキ、Niめっき鋼板、あるいはそれらにさらに化成処理を施した鋼板、さらには下層が金属Cr、上層がCr水和酸化物の2層構造を有するティンフリースチールが好ましい。なお前記の化成処理は通常、ブリキに施されているケミカル処理と呼ばれるクロメート処理や、前記のティンフリースチール炭膜のクロム・クロメート処理、膜酸処理等を指す

こうして得られた複合鋼板A、B、Cについて樹脂フィルムを缶内面にして連続D1成形性を、缶径211 ϕ (350mmビール缶サイズ)のD1缶を成形することで検討を行った。その結果は、複合鋼板A、B、C共に100缶以上の連続D1成形が可能であった。

さらにD1成形後のフィルム健全性を調べるために、缶の中に1% NaClに界面活性剤0.2%を含む溶液を入れ、缶体をアノード、白金電極をカソードとして+6Vの電圧をかけた時の電流値を測定した(以下この試験をQTV試験という)。

またD1成形缶の内面にエポキシフェノール系缶用塗料を膜厚が8 μ mになるようにスプレーで上塗り塗装し、203℃で10分焼き付けた。この上塗り塗装を行ったD1缶についてもQTV試験を行った。

なお比較のため市販されているスチールD1缶(以下D1-S缶という)についてもQTV試験を行った。

以上の試験の結果を用1表に示す。

ものである。

また、本発明では樹脂を片面にのみラミネートする場合と両面にラミネートする場合を問はず、前記の鋼板の下地処理被膜は両面を同一としても良く、また両面を異種のものとしても良く、その用途によって選択すれば良い。例えばD1缶用鋼板として使用する場合には缶外面となる面にはSnめっき被膜を必要とするが、缶内面となる面には必ずしもSnめっき被膜は必要としない。

(実施例)

以下、実施例により本発明の効果を具体的に示す。

<実施例1>

Sn付着量が缶外面側28g/m²、缶内面側0.5g/m²にクロメート処理を行ったブリキ(板厚0.30mm、T-1)に、厚み6 μ m、融点が210℃のポリエステル樹脂を下層として、板温220℃でSn付着量0.5g/m²の面にPET-BOフィルム16 μ m、25 μ m、40 μ mとともに熱圧着を行い、各々複合鋼板A、B、Cを得た。

表 1

| | D1加工後QTV 試験値(mA) | 上塗り塗装後QTV 試験値(mA) |
|-----------|---------------------|----------------------|
| 複合鋼板 A | 3.1 | 0.5 |
| 複合鋼板 B | 1.5 | 0.3 |
| 複合鋼板 C | 0.9 | 0.3 |
| D1-S(比較材) | — | 0.5~1.2 |

本発明で得られる複合鋼板は、連続D1成形性が可能であり、また第1表からわかるように、上塗り塗装後のQTV試験値は市販のD1-S缶より優れている。

<実施例2>

下層の金属Cr量が80mg/m²、上層が15mg/m²の両面ティンフリー鋼板(板厚0.19mm、硬度T-4CA)の片面に厚み6 μ mの低融点PETフィルムを下層として、板温210℃でPET-BOフィルム16 μ m、25 μ m、40 μ mとともに熱圧着を行い、各々複合鋼板D、E、Fを得た。

こうして得られた複合鋼板D、E、Fについて

特開平1-192546 (5)

樹脂フィルムを缶内面にして加工を行い、DRD成形缶を缶径211φで検針を行ったが、問題はなかった。

さらにDRD成形缶のフィルムの健全性を調べるために、QTV試験を行った。なお比較のため市販のDRD缶についてもQTV試験を行った。以上の試験の結果を第2表に示す。

第 2 表

| | DRD 加工後 QTV 試験値 (mA) |
|------------|-------------------------|
| 複合鋼板 D | 1.8 |
| 複合鋼板 E | 0.6 |
| 複合鋼板 F | 0.1 |
| DRD缶 (比較材) | 0.2 ~ 1.4 |

本発明で得られる複合鋼板は、第2表からわかるようにQTV試験値は市販のDRD缶とほぼ同等であった。

(発明の効果)

以上の結果から本発明で得られる複合鋼板は、

DI、DRD成形後の品質に優れており、良好な加工密着性、加工耐食性を有することがわかる。したがって従来製品と比べて製缶メーカーでの工率省略化が可能となることから、コストダウンを図ることができる。

特許出願人 新日本製鐵株式会社

代理人 大 岡 和 夫



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.